# 使用msFineAnalysis AI进行催化反应产物的定性分析
## —废聚苯乙烯的升级再造—

**相关产品：质谱仪(MS)**

## 前言

近年来，从废弃的塑料制品中提取高附加值化学产品进行升级再造（up-cycling）的研究表明，为扩大使用催化剂进行化学升级再造的经济规模，对反应产物的正确认识是至关重要的。然而，常用于反应产物定性分析的气相色谱-质谱仪(GC-MS)历来以数据库检索为主，因此有时无法完全确定产物的化学成分。

针对此问题，日本电子的GC-高分辨率质谱仪（GC-HRMS）JMS-T2000GC已实现：1. 高精度的质量分析；2. 通过电子电离法（EI）及软电离法(SI) 得到分子离子和碎片离子；3. 通过msFineAnalysis AI进行自动化数据分析，确定化学组成，预测化学结构。

本应用报告将以升级再造应用领域中废聚苯乙烯的催化反应[1]产物为例，介绍如何使用JMS-T2000GC及msFineAnalysis AI对其进行定性分析。

## 实验

本报告中聚苯乙烯废弃物经过了Figure 1中所示的两步催化反应。

### [降解过程(Degradation process)]

将1.0g聚苯乙烯废弃物溶解在15mL苯（≥99.7%）中，随后将聚苯乙烯/苯溶液转移至石英管，使得溶液中的溶解氧被氩气替代。再添加1g无水三氯化铝（≥98%）作为催化剂后，用UV灯（波长253.7nm，功率8W）照射5小时。反应结束后，取1mL溶液上层清液用于GC-HRMS分析。

### [升级再造过程(Upcycling process)]

降解过程结束后，向溶液中添加5mL二氯甲烷后静置6小时。反应结束后，取1mL溶液上层清液用于GC-HRMS分析。

以上两种反应过程都在室温下进行。GC-HRTOFMS分析所采用的离子化方法为EI（电子电离化）法和SI法之一的PI（光离子化）法，使用的分析软件为msFineAnalysis AI。测量条件的详细参数如Table1所示。

## 结果和分析

Figure 2展示了降解反应溶液（蓝色）和升级再造反应溶液（红色）的EI和PI总离子流色谱图（TICCs），分子离子推定出了包括苯和二苯甲烷（两个反应过程的主要产物）在内的45种成分的化学式。然而，仅使用NIST数据库检索时这45种成分中有26种成分未被成功检测到。但由于msFineAnalysis AI不仅具备NIST数据库，还具备能根据化合物结构进行AI预测的EI质谱数据库，AI数据库成功预测了这26种成分的与分子离子推定结果一致的化学式，两者的片段离子模式非常一致。上述分析结果如Figure 2所示.。

**Table 1. Measurement and analysis conditions**

| | |
|---|---|
| **GC-HRMS** | |
| Gas Chromatograph | 8890 GC (Agilent Technologies, Inc.) |
| Mode | Split 30:1 |
| Inlet temperature | 280 °C |
| Column | DB-5MS, 30m x 0.25mm, 0.25μm (Agilent Technologies, Inc.) |
| Oven | 50°C (1min) →10°C/min →300°C (3min) |
| Carrier gas | He, 1.0mL/min |
| Injection volume | 1μL |
| TOFMS | JMS-T2000GC (JEOL Ltd.) |
| Ionization | EI+ : 70eV, 300μA |
| | PI+ : $D_2$ lamp |
| Monitor ion range | *m/z* 10-800 |
| Analysis software | msFineAnalysis AI (JEOL Ltd.) |

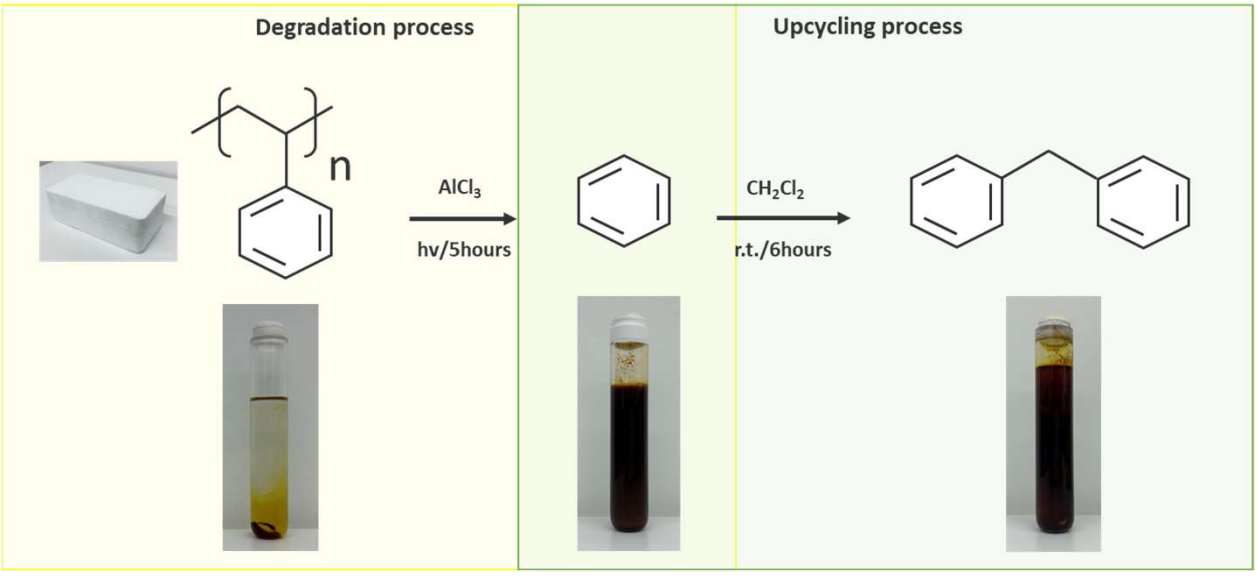


**Figure 1. Synthetic scheme of both degradation process and upcycling process, and sample photographs.**



Certain products in this brochure are controlled under the "Foreign Exchange and Foreign Trade Law" of Japan in compliance with international security export control. JEOL Ltd. must provide the Japanese Government with "End-user's Statement of Assurance" and "End-use Certificate" in order to obtain the export license needed for export from Japan. If the product to be exported is in this category, the end user will be asked to fill in these certificate forms.

Copyright © 2023 JEOL Ltd.

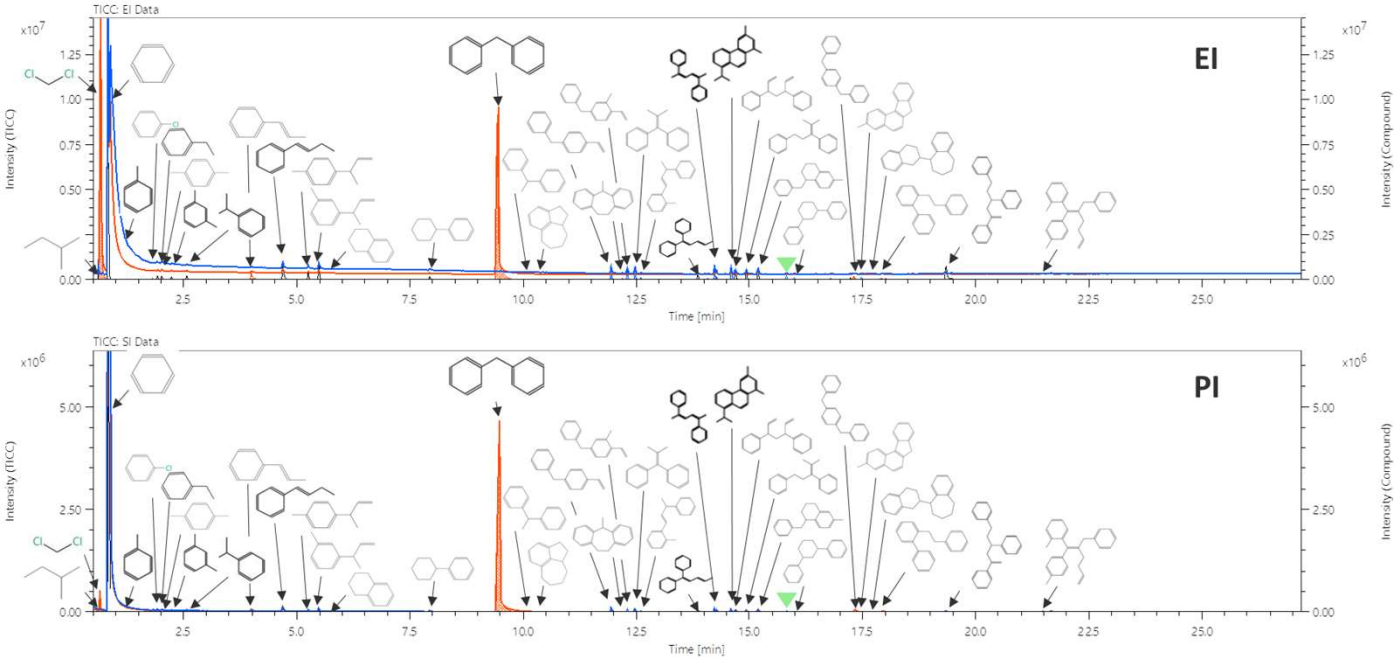


**Figure 2. EI and PI TICCs of both solutions of the degradation process and the upcycling process. Degradation process: Blue, Upcycling process: Red.**

着眼于Figure 2中▼所示的从降解反应溶液中检测到的保留时间为15.81分的成分，其质量谱和化学结构的预测结果分别在Figure3和Figure4中显示。

根据Figure 3 所示的PI质谱中分子离子的精确质量，可推测出其化学组成为$C_{18}H_{20}$。在数据库检索中，未能发现与其相似度为700以上的化合物。然而，Figure 4所示的AI structural analysis中却检测到了成分为$C_{18}H_{20}$的化合物，并且AI预测的EI片段离子模式与实测EI片段离子模式非常一致，因此推测此化合物为(2-phenylcyclohexyl)benzene。

Figure 5所示的火山图(Volcano plot)结果显示，除苯之外，两个反应过程溶液中都检测到了2-methylbutane 和5-phenylhepta-1,6-dien-3-ylbenzene。在降解过程溶液中，检测到了具有一个或多个苯环和多环芳烃（PAHs）的化合物。在升级再造过程溶液中，除了二苯甲烷外还检测到了1,4-dibenzylbenzene 、甲苯和用于反应的二氯甲烷。

降解过程中检测到的具有一个或多个苯环和PAHs的化合物推测是由氯化铝催化的聚苯乙烯/苯溶液反应的副产物（主产物为苯）。

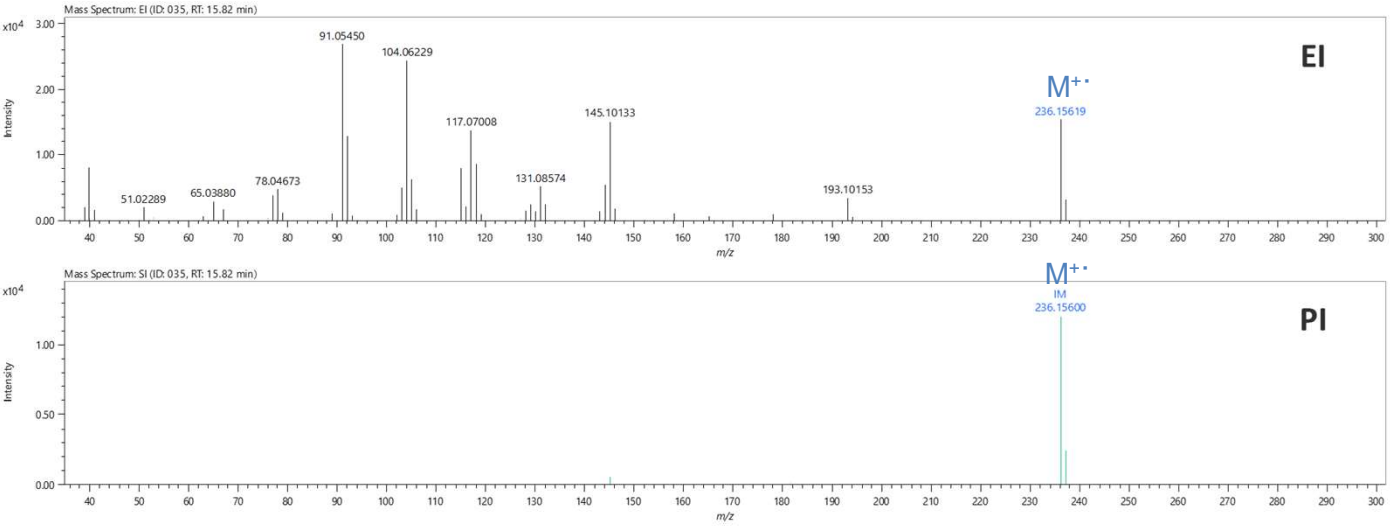


**Figure 3. EI and PI mass spectra of the component at a retention time of 15.81 minutes in the degradation process solution.**


Certain products in this brochure are controlled under the "Foreign Exchange and Foreign Trade Law" of Japan in compliance with international security export control. JEOL Ltd. must provide the Japanese Government with "End-user's Statement of Assurance" and "End-use Certificate" in order to obtain the export license needed for export from Japan. If the product to be exported is in this category, the end user will be asked to fill in these certificate forms.
Copyright © 2023 JEOL Ltd.

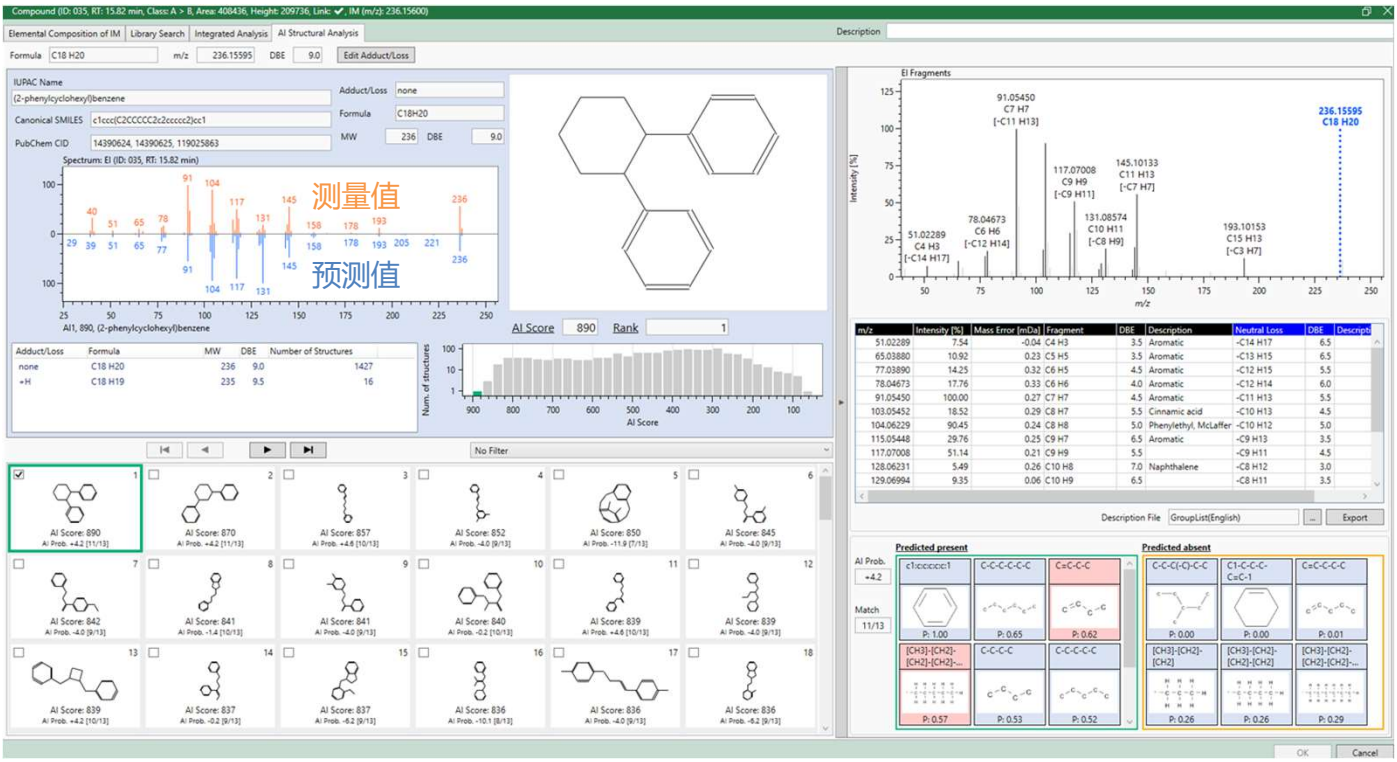


**Figure 4. AI structural analysis results of the component at a retention time of 15.81 minutes in the degradation process solution.**

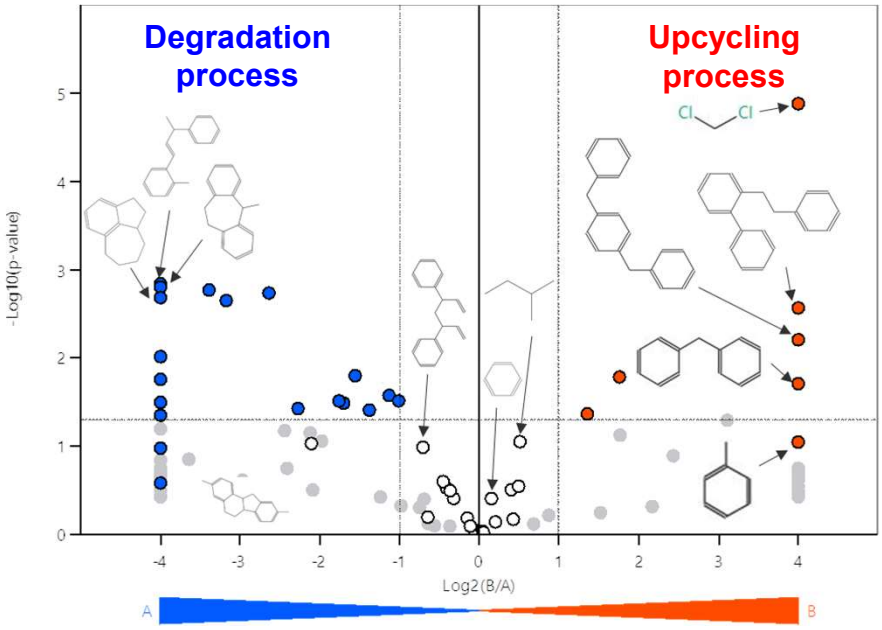


**Figure 5. Volcano Plot results.**
**Degradation process: Blue, Upcycling process: Red.**

## 结语

本应用报告显示，msFineAnalysis AI不仅可以减少解析时间和劳动量，且是一种可以推测化学组成和预测化学结构的高级定性分析工具。对催化反应产物的准确定性分析能够为催化反应的评估，以及更为复杂的化学反应分析提供宝贵参考。

此外，火山图(Volcano plot)准确提供了不同处理溶液中的成分差异信息，进而获得了对化学反应主副产物的更深理解。

不仅限于报告所示的反应产物，今后在未知化合物的定性分析中JMS-T2000GC和msFineAnalysis AI的应用也十分值得期待。

## 参考文献

[1] Zhen Xu, Fuping Pan, Mengqi Sun, Jianjun Xu, Nuwayo Eric Munyaneza, Zacary L. Croft, Gangshu (George) Cai, and Guoliang Liu,. PNAS, 2022, Vol. 119, No. 34, 1-8. https://doi.org/10.1073/pnas.2203346119

Copyright © 2023 JEOL Ltd.
Certain products in this brochure are controlled under the "Foreign Exchange and Foreign Trade Law" of Japan in compliance with international security export control. JEOL Ltd. must provide the Japanese Government with "End-user's Statement of Assurance" and "End-use Certificate" in order to obtain the export license needed for export from Japan. If the product to be exported is in this category, the end user will be asked to fill in these certificate forms.

JEOL Ltd.
3-1-2 Musashino Akishima Tokyo 196-8558 Japan Sales Division Tel. +81-3-6262-3560 Fax. +81-3-6262-3577
www.jeol.com ISO 9001 • ISO 14001 Certified
▼ Local office
• AUSTRALIA & NEW ZEALAND • BELGIUM • BRAZIL • CANADA • CHINA • EGYPT • FRANCE • GERMANY • GREAT BRITAIN & IRELAND • ITALY • KOREA • MALAYSIA • MEXICO • RUSSIA • SCANDINAVIA • SINGAPORE • TAIWAN • THE NETHERLANDS • USA